

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/093387 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 175/00**,
C08L 63/00, C09K 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03962

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. April 2003 (16.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02009923.0 3. Mai 2002 (03.05.2002) EP

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): SIKA SCHWEIZ AG [CH/CH]; Tüffenwies 16 - 22, CH-8064 Zürich (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KRAMER, Andreas [CH/CH]; Rötelsstrasse 127, CH-8037 Zürich (CH).

(74) Anwalt: SIKA TECHNOLOGY AG; Geschäftsstelle Zürich, Intellectual Property Department, Tüffenwies 16, Postfach, CH-8048 Zürich (CH).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HEAT-CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) Bezeichnung: HITZE-HÄRTBARE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing: at least one epoxy resin A with on average more than one epoxy group per molecule; at least one epoxy adduct B with on average more than one epoxy group per molecule; at least one thixotropic agent C, based on a urea derivative in a non-diffusing support material; and at least one curing agent D for epoxy resins, which is activated by an increased temperature. According to preferred embodiments, the invention also relates to compositions containing at least one core-shell polymer E and/or filler F and/or reactive diluent G. The invention also relates to the use of said compositions as a single-component adhesive and to a method for producing the compositions. The invention further relates to the use of the thixotropic agent C, based on a urea derivative in a non-diffusing support material as an agent for increasing the impact resistance.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxidharz A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Epoxid-Addukt B mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis von Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial; und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten. Gemäss bevorzugten Ausführungsformen sind weiterhin Zusammensetzungen die zusätzlich noch mindestens eine Kern/Schalen-Polymer E und/oder Füllstoff F und/oder Reaktivverdünner G enthalten. Zusätzlich wird die Verwendung dieser Zusammensetzung als ein-komponentiger Klebstoff sowie Verfahren der Herstellung der Zusammensetzung beschrieben. Weiterhin wird die Verwendung des Thixotropiermittels C auf Basis von Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial als Mittel zur Erhöhung der Schlagzähigkeit beschrieben.

WO 03/093387 A1

SIKA SCHWEIZ AG
Tüffenwies 16-22
CH-8064 Zürich
(Schweiz)

5

HITZE-HÄRTBARE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNG

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft hitzehärtende Zusammensetzungen, welche sich
10 durch eine gleichzeitige hohe Schlagzähigkeit und hohe Glasübergangstemperatur auszeichnen und insbesondere als einkomponentige Klebstoffe, eingesetzt werden können.

15 **Stand der Technik**

In der Fertigung sowohl von Fahrzeugen und Anbauteilen oder auch Maschinen und Geräten werden anstelle oder in Kombination mit
herkömmlichen Fügeverfahren wie Nieten und Stanzen oder Schweißen
immer häufiger hochwertige Klebstoffe eingesetzt. Dadurch entstehen Vorteile
20 und neue Möglichkeiten in der Fertigung, beispielsweise die Fertigung von Verbund- und Hybridwerkstoffen oder auch grössere Freiheiten beim Design von Bauteilen. Die Klebstoffe müssen für eine Anwendung in der Fahrzeugherstellung gute Haftungen auf allen eingesetzten Untergründen, insbesondere elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten, und nachträglich
25 phosphatierten Stahlblechen, beölten Stahlblechen sowie auf verschiedenen Aluminiumtypen aufweisen. Diese guten Haftungseigenschaften müssen besonders auch nach Alterung (Wechselklima, Salzsprühbad etc.) ohne grosse Qualitätseinbussen erhalten bleiben. Wenn die Klebstoffe als Rohbauklebstoffe eingesetzt werden, ist die Auswaschbeständigkeit dieser Klebstoffe von
30 grosser Wichtigkeit, damit die Prozess-Sicherheit beim Hersteller garantiert werden kann.

Die Auswaschbeständigkeit kann mit oder ohne Vorgelierung erreicht werden. Für die Erreichung einer ausreichenden Auswaschbeständigkeit kann

der Klebstoff pastös sein und in einem Rohbauofen innert kurzer Zeit oder mittels Induktionsheizung der Füge­teile vorgelie­rt werden.

Die Klebstoffe für den Rohbau müssen unter den üblichen Einbrennbedingungen von idealerweise 30 Min. bei 180°C aushärten. Des
5 weiteren müssen sie aber auch bis circa 220°C beständig sein. Weitere Anforderungen für einen solchen gehärteten Klebstoff beziehungsweise der Verklebung sind die Gewährleistung der Betriebssicherheit sowohl bei hohen Temperaturen bis circa 85°C als auch bei tiefen Temperaturen bis circa -40°C. Da es sich bei diesen Klebstoffen um strukturelle Klebstoffe handelt und
10 deshalb diese Klebstoffe strukturelle Teile verkleben, ist eine hohe Festigkeit des Klebstoff von grösster Wichtigkeit.

Herkömmliche Epoxidklebstoffe zeichnen sich durch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Zugfestigkeit und hohe Zugscherfestigkeit auf. Bei schlagartiger Beanspruchung der Verklebung sind
15 klassische Epoxidklebstoffe jedoch meist zu spröde und können deshalb unter Crashbedingungen, bei denen sowohl grosse Zug- als auch Schälbeanspruchungen auftreten, den Anforderungen insbesondere der Automobilindustrie bei weitem nicht genügen. Ebenfalls ungenügend sind auch die Festigkeiten bei hohen, insbesondere aber bei tiefen Temperaturen.

20 Es werden verschiedene Ansätze vorgeschlagen, um die Sprödigkeit der Epoxidklebstoffe bei schlagartiger Beanspruchung zu reduzieren. In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Methoden vorgeschlagen, wie die Schlagzähigkeit von Epoxidklebstoffen verbessert werden kann. Einerseits kann das Ziel durch die Beimengung von zumindest teilvernetzten
25 hochmolekularen Verbindungen wie Latices von Kern/Schale-Polymeren oder anderen flexibilisierenden Polymeren und Copolymeren erreicht werden. Andererseits kann auch durch Einführung von Weichsegmenten, z.B. durch die entsprechende Modifizierung der Epoxidkomponenten eine gewisse Zähigkeitserhöhung erreicht werden.

30

Entsprechend der erstgenannten Technik wird in US 5,290,857 und US 5,686,509 beschrieben, wie Epoxidharze schlagzäher gemacht werden können, indem ein feines, pulverförmiges Kern/Schalenpolymer in die Epoxid-

matrix eingemischt wird. Dadurch entstehen in der hart-spröden Epoxidmatrix hochelastische Domänen, welche die Schlagzähigkeit erhöhen. Solche Kern/Schalenpolymere sind in US 5,290,857 basierend auf Acrylat- oder Methacrylat-polymere beschrieben. Ähnliche Zusammensetzungen beschreibt
5 US 5,686,509 basierend auf ionisch vernetzten Polymerpartikeln, deren Kernpolymer aus vernetzten Dienmonomeren, das Schalen-Copolymer aus vernetzten Acryl-, Methacryl- und ungesättigten Carbonsäuremonomeren bestehen.

10 Entsprechend der zweitgenannten Technik werden in Patent US 4,952,645 Epoxidharz-Zusammensetzungen beschrieben, welche durch die Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere di- oder trimeren Fettsäuren, sowie mit aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Diolen flexibilisiert wurden. Solche
15 Zusammensetzungen sollen sich durch eine erhöhte Flexibilität insbesondere bei tiefen Temperaturen auszeichnen.

Ebenfalls bekannt ist die Modifizierung von Epoxidklebstoffen mittels Polyurethan-Epoxid-Addukten. Dabei werden die endständigen Isocyanatgruppen von Prepolymeren mit mindestens einem Epoxidharz umgesetzt,
20 wobei ein bei Raumtemperatur fester Schmelzklebstoff erhalten wird. Diese Methode wird in EP 0 343 676 beschrieben.

Bekannt ist auch, dass Epoxidharze mit Elastomeren wie synthetischen Kautschuken und deren Derivaten flexibilisiert werden können. Der Haupteffekt beruht dabei auf der nur teilweisen Mischbarkeit der
25 Epoxidharze und den entsprechenden derivatisierten synthetischen Kautschuken, wodurch beim Herstellprozess heterodisperse Phasen entstehen, welche einen den Kern/Schale-Polymeren vergleichbaren Effekt haben. Die Einstellung dieser Überstruktur ist sowohl von der mengenmässigen Zusammensetzung als auch von der Prozessführung
30 während des Härtungsprozesses abhängig. In der dem Fachmann bekannten Literatur werden als besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen für diese Flexibilisierungstechnik carboxylterminierte Poly-butadien-Acrylnitril-Copolymere beschrieben, welche mit Epoxidharzen umgesetzt werden. In

US 5,278,257 und WO 0 037 554 werden Epoxidklebstoff-Formulierungen beschrieben, welche als Hauptkomponenten Addukte mit Epoxidendgruppen, hergestellt durch die Reaktion von Carboxylterminierten Butadien-Acrylnitril- oder Butadien-Methacrylat-Verbindungen (oder auch deren Styrolcopoly-
5 meren) mit Epoxidharzen, sowie phenol-terminierte Polyurethane bzw. Polyharnstoffe enthalten. Solche Klebstoffe können hohe Werte bei schälender, schlagender oder schlagschälender Beanspruchung aufweisen.

Generell ist ein grosser Nachteil des Standes der Technik, dass durch die Erhöhung der Schlagzähigkeit die Glasumwandlungstemperatur und/oder
10 die Festigkeit der Klebstoffe reduziert wird, beziehungsweise dass durch die Erhöhung der Glasumwandlungstemperatur in der Regel zwar die Festigkeit erhöht wird, aber die Schlagzähigkeit sowie die Adhäsion und im speziellen die Schälfestigkeit reduziert wird. Dies beschränkt den Einsatz als strukturellen Rohbauklebstoff deshalb sehr stark, insbesondere weil äusserst hohe
15 Anforderung an einen Crash-resistenten Klebstoff gestellt werden.

Weiterhin ist die Verwendung von Flüssigkautschuken dahin gehend sehr nachteilig, dass der Umfang der Phasenseparierung und damit auch die Verbesserung der Schlagzähigkeit sehr stark von den Herstell- beziehungsweise Aushärtungsbedingungen beeinflusst wird, was zu starken
20 Schwankungen in den Eigenschaften führt.

Darstellung der Erfindung

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue, bei
25 Raumtemperatur stabile, einkomponentige hitzehärtende Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffe und Schmelzklebstoffe, bereitzustellen, welche einerseits eine hohe Festigkeit und andererseits eine hohe Glasübergangstemperatur, vorteilhaft eine solche von mindestens etwa 85°C, aufweisen. Dies wird insbesondere ohne Verwendung von Flüssigkautschuken
30 und die damit verbundenen Abhängigkeiten von den Herstell- beziehungsweise von den Aushärtungsbedingungen erreicht.

Diese Eigenschaften sind besonders wichtig, um eine Verklebung auch im Falle eines Unfalls (Crash) zu gewährleisten und damit den modernsten Sicherheitsanforderungen im Fahrzeugbau zu entsprechen.

Überraschenderweise konnte dieses Ziel durch die erfindungsgemässe
5 Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 erfüllt werden. Insbesondere hat sich unerwarteterweise gezeigt, dass besonders durch den Einsatz eines Thixotropiermittels auf Basis von Harnstoffderivaten in einem nicht-diffundierendem Trägermaterial, wie es in Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 beschrieben ist, eine äusserst starke Verbesserung der Schlagzähigkeit
10 erreicht werden kann. Ebenfalls unerwartet war, dass das in Anspruch 1 verwendete, bezüglich Glasübergangstemperatur optimierte Epoxid-Addukt nicht die erwartete Verminderung in der Schlagzähigkeit bewirkte.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxidharz **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Epoxid-Addukt **B** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis von Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial; und
20 mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Gemäss bevorzugten Ausführungsformen sind weiterhin Zusammensetzungen beschrieben, die zusätzlich noch mindestens ein Kern/Schalen-Polymer **E** und/oder mindestens einen Füllstoff **F** und/oder mindestens einen
25 Reaktivverdünner **G** enthalten.

Zusätzlich werden die Verwendung dieser Zusammensetzung als einkomponentiger Klebstoff sowie Verfahren der Herstellung der Zusammensetzung beschrieben.

Weiterhin wird die Verwendung des Thixotropiermittel **C** auf Basis von
30 Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial als Mittel zur Erhöhung der Schlagzähigkeit beschrieben.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxidharz **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Epoxid-Addukt **B** mit durchschnittlich mehr als
5 einer Epoxidgruppe pro Molekül; mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis von Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Das Epoxidharz **A** weist durchschnittlich mehr als eine Epoxidgruppe
10 pro Molekül auf. Bevorzugt sind 2, 3 oder 4 Epoxidgruppen pro Molekül. Vorzugsweise handelt es sich beim Epoxidharz **A** um ein Flüssigharz, insbesondere Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), vom Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F (Die Bezeichnung ‚A/F‘ verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen
15 Herstellung verwendet wird). Durch die Herstellungsverfahren dieser Harze bedingt, ist klar, dass in den Flüssigharzen auch höher molekulare Bestandteile enthalten sind. Solche Flüssigharze sind beispielsweise als Araldite GY 250, Araldite PY 304, Araldit GY 282 (Vantico) oder D.E.R 331 (Dow) erhältlich.

20

Das Epoxid-Addukt **B** ist ein Epoxid-Addukt des Typs **B1** und gegebenenfalls **B2**.

Das Epoxid-Addukt **B1** ist erhältlich durch die Reaktion mindestens einer Dicarbonsäure, bevorzugt mindestens einer dimeren Fettsäure,
25 insbesondere mindestens einer dimeren C4 - C20 Fettsäure (entsprechend einer C8 – C40 Dicarbonsäure) mit mindestens einem Diglycidylether, insbesondere Bisphenol-A-Diglycidylether, Bisphenol-F-Diglycidylether oder Bisphenol-A/F-Diglycidylether. Das Epoxid-Addukt **B1** weist einen flexibilisierenden Charakter auf.

30

Das Epoxid-Addukt **B2** ist erhältlich durch die Reaktion von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder mindestens eines aromatischen Alkohols mit mindestens einem Diglycidylether. Der aromatische

Alkohol ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthohydrochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, 5 Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen. Die bevorzugten Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren sind Bis(4-aminophenyl)sulfon und Bis(3-aminophenyl)sulfon. Beim Diglycidylether handelt es sich insbesondere um Bisphenol-A-Diglycidylether, Bisphenol-F-Diglycidylether oder Bisphenol-A/F-Diglycidylether. Als besonders bevorzugter 10 aromatischer Alkohol ist Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon geeignet. Das Epoxid-Addukt **B2** weist eine eher starre Struktur auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt als Epoxid-Addukt **B** als eine Kombination von Epoxid-Addukt **B1** und Epoxid-Addukt **B2** vor.

15

Das Epoxid-Addukt **B** weist bevorzugt ein Molekulargewicht von 700 - 6000 g/mol, vorzugsweise 900 - 4000 g/mol, insbesondere 1000 - 3300 g/mol auf. Unter ‚Molekulargewicht‘ oder ‚Molgewicht‘ wird hier und im Folgenden das Molekulargewichtsmittel M_w verstanden.

20

Die Herstellung des Epoxid-Adduktes **B** erfolgt in der dem Fachmann bekannter Weise.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil von Epoxidharz **A** 12 – 50 Gewichts-%, vorzugsweise 17 – 45 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtssumme von **A+B**.

25

Unter ‚Gesamtanteil‘ wird hier und im Folgenden jeweils die Summe aller zu dieser Kategorie gehörenden Bestandteile verstanden. Enthält beispielsweise eine Zusammensetzung 2 Epoxidharze **A**, so ist der Gesamtanteil die Summe dieser zwei Epoxidharze.

Weiterhin vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Epoxidharz **A** und 30 Epoxid-Addukt **B** in der Summe 20 - 70 Gewichts-%, vorzugsweise 35 – 65 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

Für die Synthese des Epoxid-Adduktes kann ein dem Fachmann bekannter Katalysator verwendet werden, wie beispielsweise Triphenylphosphin.

5 Weiterhin enthält die Zusammensetzung mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis von Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial. Vorteilhaft enthält dieses Thixotropiermittel **C** ein blockiertes Polyurethanpräpolymer als Trägermaterial. Die Herstellung von solchen Harnstoffderivaten und Trägermaterialien sind im Detail in der
10 Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 beschrieben.

Das Harnstoffderivat ist ein Umsetzungsprodukt eines aromatischen monomeren Diisocyanates mit einer aliphatischen Aminverbindung. Es ist auch durchaus möglich, mehrere unterschiedliche monomere Diisocyanate mit einer oder mehreren aliphatischen Aminverbindungen oder ein monomeres
15 Diisocyanat mit mehreren aliphatischen Aminverbindungen umzusetzen. Als besonders vorteilhaft hat sich das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diphenylmethylen-diisocyanat (MDI) mit Butylamin erwiesen.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht
20 der gesamten Zusammensetzung. Der Anteil des Harnstoffderivats beträgt vorteilhaft 5 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält weiterhin
25 mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und deren Derivate. Weiterhin sind katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe wie Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere
30 p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Weiterhin können Verbindungen der Klasse der Imidazole und Amin-Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyandiamid.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Härters **D 1** – 6 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 4 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

5 In einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung weiterhin mindestens ein Kern/Schalen-Polymer **E**. Bevorzugt besteht der Kern des Kern/Schalenpolymers aus einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder tiefer und die Schale des Kern/Schalenpolymers aus einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur
10 von 70°C oder höher. Beispiele für Polymere, die als Kernmaterial eingesetzt werden können, sind Polybutadien, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester sowie deren Co- oder Terpolymere mit Polystyrol, Polyacrylnitril oder Polysulfid. Vorzugsweise enthält das Kernmaterial Polybutadien oder Polybutylacrylat. Beispiele für Schalenpolymere sind Polystyrol, Polyacrylnitril,
15 Polyacrylat- und -methacrylatmono-, -co- oder -terpolymere oder Styrol/-Acrylnitril/Glycidylmethacrylat-Terpolymere. Vorzugsweise wird Polymethylmethacrylat als Polymer für die Schalen eingesetzt. Die Grösse solcher Kern/Schalenpolymere beträgt zweckmässig 0.05 - 30 µm, vorzugsweise 0.05 - 15 µm. Insbesondere gelangen Kern/Schalenpolymere mit einer Grösse von
20 kleiner als 3 µm zur Anwendung. Bevorzugt werden Kern/Schalenpolymere eingesetzt, die einen Kern aus Polybutadien oder Polybutadien/Polystyrol enthalten. Dieses Kernmaterial ist vorzugsweise teilvernetzt. Weitere Kernmaterialien sind Polyacrylate und -methacrylate, insbesondere Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester sowie deren Co- oder
25 Terpolymere.

Die Schale besteht vorzugsweise aus Polymeren auf der Basis von Methylmethacrylat, Methacrylsäurecyclohexylester, Acrylsäurebutylester, Styrol, Methacrylnitril.

Kommerziell erhältliche Produkte von Kern/Schalenpolymeren sind
30 beispielsweise F-351 (Zeon Chemicals), Paraloid und Acryloid (Röhm und Haas), Blendex (GE Speciality Chemicals) und ähnliche.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Kern/Schalen-Polymers **E 3 – 20 Gewichts-%**, vorzugsweise **5 – 12 Gewichts-%**, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff **F**. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wollastonit, Feldspat, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt), Cristobalit, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, 10 Magnesiumoxid, Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente. Als Füllstoff **F** sind sowohl die organisch beschichteten als auch die unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint.

- Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des gesamten Füllstoffs **F 5 – 30 Gewichts-%**, vorzugsweise **10 – 25 Gewichts-%**, bezogen auf das Gewicht der 15 gesamten Zusammensetzung.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen epoxidgruppentragenden 20 Reaktivverdünner **G**. Bei diesen Reaktivverdünnern **G** handelt es sich insbesondere um:

- Glycidylether von monofunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C4 - C30 Alkoholen, z.B. Butanoglycidylether, Hexanoglycidylether, 2-Ethylhexanoglycidylether, Allylglycidylether, Tetrahydrofurfuryl- und Furfurylglycidylether etc. 25

- Glycidylether von difunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C2 - C30 Alkoholen, z.B. Aethylenglykol-, Butandiol-, Hexandiol-, Oktandiolglycidylether, 30 Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether etc.

- Glycidylether von tri- oder polyfunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen

Alkoholen wie epoxidiertes Rhizinusöl, epoxidiertes Trimethylolpropan, epoxidiertes Pentaerythrol oder Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Sorbitol etc.

- 5 - Glycidylether von Phenol- und Anilinverbindungen wie Phenylglycidylether, Kresolglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Nonylphenolglycidylether, 3-n-Pentadecenyl-glycidylether (aus Cashewnuss-Schalen-Öl), N,N-Diglycidylanilin etc.
- Epoxidierte Tertiäre Amine wie N, N-Diglycidylcyclohexylamin etc.

10

 - Epoxidierte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Neodecansäure-glycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Benzoesäureglycidylester, Phthalsäure-, Tetra- und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Diglycidylester von dimeren Fettsäuren etc.

15

 - Epoxidierte di- oder trifunktionelle, nieder- bis hochmolekulare Polyetherpolyole wie Polyethylenglycol-diglycidylether, Polypropyleneglycol-diglycidylether etc.

20

Besonders bevorzugt sind Hexandioldiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner **G** 1 – 7 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 6 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

25

Die Verwendung der Zusammensetzung als einkomponentige Klebstoffe hat sich als besonders erfolgreich gezeigt. Insbesondere sind hiermit hitzehärtende einkomponentige Klebstoffe realisierbar, die sich sowohl durch eine hohe Schlagzähigkeit als auch durch eine hohe Glasübergangstemperatur auszeichnen. Solche Klebstoffe werden für das Verkleben von hitzestabilen Materialien benötigt. Unter hitzestabilen Materialien werden Materialien verstanden, welche bei einer Aushärtetemperatur von 120 – 220 °C, vorzugsweise 150 - 200°C zumindest

30

während der Aushärtezeit formstabil sind. Insbesondere handelt es sich hierbei um Metalle und Kunststoffe wie ABS, Polyamid, Polyphenylenether, Verbundmaterialien wie SMC, ungesättigte Polyester GFK, Epoxid- oder Acrylatverbundwerkstoffe. Bevorzugt ist die Anwendung, bei der zumindest ein
5 Material ein Metall ist. Als besonders bevorzugte Verwendung gilt das Verkleben von gleichen oder verschiedenen Metallen, insbesondere im Rohbau in der Automobilindustrie. Die bevorzugten Metalle sind vor allem Stahl, insbesondere elektrolytisch verzinkter, feuerverzinkter, beölter Stahl und nachträglich phosphatierter Stahl, sowie Aluminium insbesondere in den im
10 Autobau typischerweise vorkommenden Varianten.

Mit einem Klebstoff basierend auf einer erfindungsgemässen Zusammensetzung kann vor allem die gewünschte Kombination von hoher Crashfestigkeit und hoher Einsatztemperatur erreicht werden.

15 Ein solcher Klebstoff wird mit den zu verklebenden Materialien kontaktiert und typischerweise bei einer Temperatur von 120 – 220 °C, vorzugsweise 150 - 200°C, ausgehärtet.

Selbstverständlich können neben hitzehärtenden Klebstoffen auch Dichtmassen oder Beschichtungen realisiert werden. Ferner eignen sich die
20 erfindungsgemässen Zusammensetzungen nicht nur für den Automobilbau sondern auch für andere Anwendungsgebiete. Besonders naheliegend sind verwandte Anwendungen in Transportmittelbau wie Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen.

25

In einer speziellen Weise sind auch Schmelzklebstoffe auf der Basis der erfindungsgemässen Zusammensetzung realisierbar. Hierbei werden die beim Epoxid-Addukt entstehenden Hydroxygruppen mit Isocyanatgruppen bzw. Isocyanatprepolymer umgesetzt. Dadurch wird die Viskosität erhöht, und eine
30 Heissapplikation erforderlich.

Beispiele

Im folgenden sind einige Beispiele aufgezeigt, welche die Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken sollen. Die in den Beispielen verwendeten Rohstoffe sind wie folgt:

Verwendete Rohstoffe	Lieferant
Dimerisierte C18-Fettsäure (Pripol 1013)	Uniquema
Adipinsäure	BASF
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan	Fluka AG
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon	Fluka AG
Bisphenol-A-diglycidylether (=DGEBA)	Vantico
Polypropylenglycol-diglycidylether (ED-506)	Asahi-Denka Kogyo
Dicyandiamid (=Dicy)	Degussa
Polypropylen-etherpolyol ($M_w=2000$ g/mol)	Bayer
Isophoron-diisocyanat (=IPDI)	Degussa-Hüls
Caprolactam	EMS Chemie
N-Butylamin	BASF
4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (=MDI)	Bayer
Kern/Schale-Polymer (F-351)	Zeon
Triphenylphosphin	Fluka
Dibutyl-Zinn-Dilaurat	Witco Europe

5

Allgemeine Herstellung für Herstellung des Epoxidaddukts **B** und seiner Mischung mit **A** (=A/B-Vormischung):

A/B-Vormischung VM1

10 Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 57.3 g Adipinsäure mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.85 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem
 15 Reaktionsgemisch zusätzlich 118.2 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

Es wurden im weiteren andere Mischungen VM2 bis VM4 hergestellt. Dabei wurde die Adipinsäure durch verschiedene aromatische Alkohole in der Art ersetzt, dass ein theoretisch gleicher Epoxidgehalt des Bindemittels von 2.80 - 2.95 eq/kg erreicht wurde:

5

A/B-Vormischung VM2

Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 95.0 g 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (= Bisphenol-A) mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.95 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch zusätzlich 118.2 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

15

A/B-Vormischung VM3

Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure sowie 28.3 g Adipinsäure, 1.1 g Triphenylphosphin und 47.3 g Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.85 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch zusätzlich 118.2 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

25

A/B-Vormischung VM4

Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 71.3 g Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.82 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch zusätzlich 118.2 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

30

Thixotropiermittel C

Das Thixotropiermittel **C** wurde gemäss Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 in einem blockierten Prepolymer mit oben erwähnten Rohstoffen hergestellt:

Trägermaterial: Blockiertes Polyurethanprepolymer:

- 5 600.0 g eines Polyetherpolyols (2000 g/mol; OH-Zahl 57 mg/g KOH) wurde in Gegenwart von 0.08 g Dibutyl-Zinn-Dilaurat unter Vakuum und Rühren bei 90°C mit 140.0 g IPDI zum Isocyanat-terminierten Prepolymer umgesetzt, bis der Isocyanatgehalt konstant blieb. Anschliessend wurden die freien Isocyanatgruppen mit Caprolactam (2% Überschuss) blockiert.

10 **Harnstoffderivat (HSD1) in blockiertem Polyurethanprepolymer:**

- Unter Stickstoff und leichtem Wärmen wurden 68.7 g MDI-Flocken in 181.3 g des oben beschriebenen blockierten Prepolymeres eingeschmolzen. Danach wurden während zwei Stunden unter Stickstoff und schnellem Rühren 40.1 g N-Butylamin gelöst in 219.9 g des oben beschriebenen blockierten
15 Prepolymers zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe der Aminlösung wurde die weisse Paste für weitere 30 Minuten weitergerührt. So wurde nach dem Abkühlen eine weisse, weiche Paste erhalten, welche einen freien Isocyanatgehalt von < 0.1% aufwies (Anteil Harnstoffderivat ca. 21%).

- Allenfalls kann zu dieser Mischung noch weiteres Trägermaterial
20 zugegeben werden. Zum Beispiel wurde für die Beispiele nochmals 4 g Trägermaterial (=Block. Prepolymer) zugegeben.

Klebstoff-Formulierungen

- Es wurden diverse Klebstoffzusammensetzungen gemäss Tabelle 1
25 hergestellt. Die Klebstoffe wurden nach Applikation bei 50°C während 30 Minuten im Ofen bei 180°C ausgehärtet. Alle Prüfungen erfolgten erst nach Abkühlung des Klebstoffes auf Raumtemperatur.

Prüfmethoden:

- 30 Glasübergangstemperatur T_g (DIN EN ISO 6721-2 / DIN EN 61006)

Die Probekörper mit den Massen 50 x 10 mm wurden aus einer 2 mm dicken Klebstoffplatte welche 30 Minuten bei 180°C zwischen 2 Teflonfolien

gehärtet wurde, ausgestanzt,. Messung: Oszillation 1Hz, Temperaturbereich - 50 - +150°C, Heizrate 2 K/Min. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde beim Maximum der Kurve des mechanischen Verlustfaktors (Tangens δ) festgelegt.

5 Zugscherfestigkeit ZSF (DIN EN 1465)

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit den Massen 100 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 10mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10mm/Min.

10

Impact Peel (ISO 11343)

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit den Massen 90 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 30mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C.

15 Die Schlaggeschwindigkeit betrug 2 m/s.

Resultate

Die Resultate der Klebstoffformulierungen in Tabelle 1 zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Zusammensetzungen die Kombination von hoher Schlagzähigkeit, hoher Glasübergangstemperatur und hoher Festigkeit erreicht werden kann. Die nicht erfindungsgemässen Beispiele 1 und 7 zeigen, verglichen mit den Beispielen 2 und 6, besonders deutlich den positiven Einfluss des Thixotropiermittels, respektive des Harnstoffderivates, auf die Schlagzähigkeit. Die Beispiele 2 bis 6 zeigen den Einfluss des verwendeten Epoxid-Adduktes sowie, dass gleichzeitig eine Erhöhung der Schlagzähigkeit und ein Anstieg des T_g durch die Erfindung realisiert werden kann, während die Zugscherfestigkeit unverändert bleibt. Beispiele 9 und 10, im Vergleich mit den Beispielen 2 und 6, zeigen, dass die gewünschten Eigenschaften unabhängig davon, ob die Zusammensetzung gefüllt oder ungefüllt ist, erreicht werden können. Beispiele 8 und 6 zeigen, dass die Anwesenheit eines Kern/Schalenpolymers einen positiven, wenn aber auch im Vergleich zum Thixotropiermittel, respektive des Harnstoffderivates, kleineren Einfluss auf die Schlagzähigkeit hat.

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bemerkungen	Referenz						Referenz		ungefüllt	ungefüllt
A/B - VM1 [g]	52.0	52.0	-	-	26.0	-	-	-	52.0	-
A/B - VM2 [g]	-	-	52.0	-	-	-	-	-	-	-
A/B - VM3 [g]	-	-	-	52.0	-	-	-	-	-	-
A/B - VM4 [g]	-	-	-	-	26.0	52.0	52.0	52.0	-	52.0
ED-506 (G) [g]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
HSD1 [g]	-	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	-	2.7	2.7	2.7
Block. Prepolymer [g]	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Dicy (D) [g]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Kern/Schale-Polymer (F351) (E) [g]	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	-	6.5	6.5
Füllstoffgemisch(F)[g]	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	-	-
Tg [°C]	59.0	61.0	73.0	74.0	74.0	90.0	89.0	91.0	62.0	88.0
Impact-Peel [N/mm]	0.25	0.46	0.42	0.54	0.53	0.58	0.36	0.52	0.47	0.52
ZSF [MPa]	21.4	21.3	21.3	21.4	21.3	21.9	21.0	21.3	21.6	22.1

Tabelle 1. Beispiele Zusammensetzungen und Resultate.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend
 - 5 mindestens ein Epoxidharz **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül;

 mindestens ein Epoxid-Addukt **B** mit je durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül;
10 mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis von Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial;

 mindestens einen Härter **D** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte
15 Temperatur aktiviert wird.
2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxidharz **A** ein Flüssigharz, insbesondere ein Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.
20
3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-Addukt **B**
 - 25 ein Epoxid-Adduktes **B1**, welches aus mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether erhältlich ist; und gegebenenfalls kombiniert mit
 einem Epoxid-Adduktes **B2**, welches aus mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder mindestens einem
30 aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether erhältlich ist;

 ist.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Epoxid-Addukt **B1** als Dicarbonsäure eine dimere Fettsäure, insbesondere mindestens einer dimeren C4 - C20 Fettsäure, und als Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether verwendet wird .
5
5. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Epoxid-Addukt **B2** ein aromatischer Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthohydrochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen oder und als Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether verwendet wird.
10
15
6. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-Addukt **B** ein Molekulargewicht von 700 - 6000 g/mol, vorzugsweise 900 - 4000 g/mol, insbesondere 1000 - 3300 g/mol aufweist.
20
7. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Thixotropiermittel **C** ein blockiertes Polyurethanpräpolymer ist.
25
8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat im Thixotropiermittel **C** das Produkt der Umsetzung eines aromatischen monomeren Diisocyanaten, insbesondere 4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat, mit einer aliphatischen Aminverbindung, insbesondere Butylamin ist.
30

9. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter **D**, ein latenter Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, und Aminoguanidine ist.
- 5 10. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil von Epoxidharz **A** und Epoxid-Addukt **B** in der Summe 20 - 70 Gewichts-%, vorzugsweise 35 – 65 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 10 11. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil von Epoxidharz **A** 12 – 50 Gewichts-%, vorzugsweise 17 – 45 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtsumme von **A+B**, beträgt.
- 15 12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 20 13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Harnstoffderivats 5– 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**, beträgt.
- 25 14. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Härters **D** 1 – 6 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 4 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 30 15. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Kern/Schalen-Polymer **E** vorhanden ist.

16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Kern/Schalen-Polymers **E** 3 – 20 Gewichts-%, vorzugsweise 5 – 12 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 5
17. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern des Kern/Schalen-Polymer **E** aus einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder tiefer besteht und die Schale des Kern/Schalen-Polymers **E** aus einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur 70°C oder höher besteht.
- 10
18. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Füllstoff **F** vorhanden ist.
- 15
19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Füllstoffs **F** 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
- 20
20. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein epoxidgruppentragender Reaktivverdünner **G** vorhanden ist.
- 25
21. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittels Wärme ausgehärtete Zusammensetzung eine Glasübergangstemperatur von mindestens 85°C aufweist.
- 30
22. Verfahren der Herstellung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 21, dadurch gekennzeichnet, dass in der Herstellung mindestens einen Adduktierungsschritt mit einem Diglycidylether durchgeführt wird.

23. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 21 als einkomponentiger Klebstoff.
24. Verwendung gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff für das Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, verwendet wird.
25. Verwendung gemäss Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Rohbauklebstoff im Automobilbau verwendet wird.
26. Verwendung des Thixotropiermittels **C** auf Basis von Harnstoffderivat in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial als Mittel zur Erhöhung der Schlagzähigkeit.
27. Verwendung des Thixotropiermittels **C** gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial **C** ein blockiertes Polyurethanpräpolymer ist.
28. Verwendung des Thixotropiermittels **C** gemäss Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat das Produkt der Umsetzung eines aromatischen monomeren Diisocyanaten, insbesondere 4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat, mit einer aliphatischen Aminverbindung, insbesondere Butylamin, ist.
29. Verwendung des Thixotropiermittels **C** gemäss einem der Ansprüche 26-28, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Harnstoffderivats 5 – 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**, beträgt.
30. Verfahren zum Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 21 kontaktiert werden und einen Schritt des Aushärtens bei einer Temperatur von 120 – 220 °C, vorzugsweise 150 - 200°C umfasst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J175/00 C08L63/00 C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J C08L C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 152 019 A (SIKA AG) 7 November 2001 (2001-11-07) the whole document ---	1-30
A	WO 00 37520 A (SANDEN JOHANNES BERNARDUS V D ;VIJVERBERG CORNELIS ANDRIANUS (NL);) 29 June 2000 (2000-06-29) claims 1,5,6 ---	1-30
A	DE 199 24 170 A (BASF COATINGS AG) 30 November 2000 (2000-11-30) claim 1 column 7, paragraph 1 column 3, paragraph 2 column 11, line 39-49 --- -/-	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2003

Date of mailing of the international search report

03/09/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03962

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 6 248 204 B1 (SCHUFT CHARLES F) 19 June 2001 (2001-06-19) claims 1,8</p> <p>-----</p>	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03962

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1152019	A	07-11-2001	EP 1152019 A1	07-11-2001
			CA 2345874 A1	02-11-2001
			JP 2002012850 A	15-01-2002
			US 2002007003 A1	17-01-2002
WO 0037520	A	29-06-2000	AU 3041300 A	12-07-2000
			WO 0037520 A1	29-06-2000
			JP 2002533487 T	08-10-2002
			US 2002082324 A1	27-06-2002
DE 19924170	A	30-11-2000	DE 19924170 A1	30-11-2000
			BR 0010951 A	26-03-2002
			WO 0071625 A1	30-11-2000
			EP 1189998 A1	27-03-2002
			JP 2003500511 T	07-01-2003
US 6248204	B1	19-06-2001	NONE	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03962

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J175/00 C08L63/00 C09K3/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08L C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 152 019 A (SIKA AG) 7. November 2001 (2001-11-07) das ganze Dokument ---	1-30
A	WO 00 37520 A (SANDEN JOHANNES BERNARDUS V D ;VIJVERBERG CORNELIS ANDRIANUS (NL);) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Ansprüche 1,5,6 ---	1-30
A	DE 199 24 170 A (BASF COATINGS AG) 30. November 2000 (2000-11-30) Anspruch 1 Spalte 7, Absatz 1 Spalte 3, Absatz 2 Spalte 11, Zeile 39-49 --- -/-	1-30



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03962

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 6 248 204 B1 (SCHUFT CHARLES F)</p> <p>19. Juni 2001 (2001-06-19)</p> <p>Ansprüche 1,8</p> <p>-----</p>	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03962

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1152019 A	07-11-2001	EP 1152019 A1	07-11-2001
		CA 2345874 A1	02-11-2001
		JP 2002012850 A	15-01-2002
		US 2002007003 A1	17-01-2002
WO 0037520 A	29-06-2000	AU 3041300 A	12-07-2000
		WO 0037520 A1	29-06-2000
		JP 2002533487 T	08-10-2002
		US 2002082324 A1	27-06-2002
DE 19924170 A	30-11-2000	DE 19924170 A1	30-11-2000
		BR 0010951 A	26-03-2002
		WO 0071625 A1	30-11-2000
		EP 1189998 A1	27-03-2002
		JP 2003500511 T	07-01-2003
US 6248204 B1	19-06-2001	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.